

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 06-308757

(43)Date of publication of application : 04.11.1994

(51)Int.Cl.

G03G 5/147  
G03G 5/147  
G03G 5/00

(21)Application number : 05-091550

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 19.04.1993

(72)Inventor : HORIUCHI HIROSHI

MITO KAZUYUKI

SAIDA ATSURO

MAKINO KANAME

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR AND PRODUCTION OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic receptor having excellent durability and no uneven film thickness of a photosensitive layer due to dissolution of a photosensitive layer which causes image defects, and to obtain high quality picture images.

CONSTITUTION: This receptor has a photosensitive layer containing a charge transfer material and a polycarbonate resin formed on a conductive supporting body. On the photosensitive layer, a surface layer containing a binder resin is formed. The binder resin in the surface layer is a polycarbonate resin having different structural unit from that of the polycarbonate resin in the layer containing the charge transfer material.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-308757

(43)公開日 平成 6 年(1994)11月 4 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/147	5 0 2	7621-2H		
	5 0 4	7621-2H		
5/00	1 0 1	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平5-91550

(22)出願日 平成 5 年(1993) 4 月19日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72)発明者 堀内 博▲視▼

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 水戸 和行

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 齋田 敦朗

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体及び該電子写真感光体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 導電性支持体上に設けられた、電荷輸送物質とポリカーボネート樹脂とを含む層を有する感光層の上に、バインダー樹脂を含有する表面層を有する電子写真感光体において、該表面層のバインダー樹脂が上記電荷輸送物質を含む層に含有されるポリカーボネート樹脂とは異なる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂である電子写真感光体。

【効果】 耐久性に優れ、画像欠陥の原因となる感光層の溶解による感光層膜厚の不均一が生じず、高品質の画像が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に設けられた、電荷輸送物質とポリカーボネート樹脂とを含む層を有する感光層の上に、バインダー樹脂を含有する表面層を有する電子写真感光体において、該表面層のバインダー樹脂が上記電荷輸送物質を含む層に含有されるポリカーボネート樹脂とは異なる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 導電性支持体上に設けられた、電荷輸送物質とポリカーボネート樹脂とを含む層を有する感光層の上に、バインダー樹脂と溶剤とを含む塗布液を塗布して、該バインダー樹脂を含有する表面層を形成する電子写真感光体の製造方法において、該バインダー樹脂が上記電荷輸送物質を含む層に含有されるポリカーボネート樹脂とは異なる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂であり、かつ、該溶剤が該電荷輸送物質を含む層を溶解しない溶剤であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐久性にすぐれた電子写真有機感光体及び該電子写真感光体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体には、セレン、セレン-テルル合金、セレン化ヒ素、硫化カドミウムなどの無機系光導電物質が広く用いられてきた。近年有機系の光導電物質を感光層に用いる研究が盛んになり、大量生産に適していることや安全性の高いものが出来る可能性を持つことから、特に光を吸収して電荷キャリアを発生する機能と、発生した電荷キャリアを移動させる機能を分離した、電荷発生層および電荷輸送層からなる積層型の感光体が考案され研究の主流となっている。積層型感光体はそれぞれ効率の高い電荷発生作用及び電荷輸送作用を有する有機化合物を組合せることによって高感度な感光体が得られ実用化に至っている。このような積層型電子写真感光体は電荷発生層の上に電荷輸送層を積層していること、また電荷輸送層が通常は正孔輸送機能しか持たないため、負に帯電した場合にのみ感度を有し、負帯電下で使用される。

## 【0003】一方、電子写真方法において、

① 感光体の帯電は通常コロナ放電によって行われるが、負のコロナ放電は正のコロナ放電に比べワイヤー方向に均一な放電をさせることが難しく、従って帯電の均一性を得る事が難しいため、

② 従来技術の中心であったセレン系の感光体が正帯電であったことからこの系で使用されていた現像剤、その他の周辺プロセスについても従来技術を利用したいため、正帯電下で使用できる有機系感光体も検討されている。たとえば支持体上に電荷輸送層、電荷発生層をこの

順に積層したいいわゆる逆二層型の感光体、電荷輸送媒体中に電荷発生物質の粒子を分散した分散型感光体が正帯電用として提案され検討が行なわれている。逆二層型および分散型感光体では入射光は感光層の表面近くで吸収され、キャリアの発生する領域が表面付近となり正帯電下で使用される。

【0004】又いくつかの構成の有機系電子写真感光体が開発され、優れた帯電性、感度を有するに至っている。しかし有機系感光体は耐久性において無機系感光体に劣っている。耐久性を決める要因の一つとして物理的な特性が挙げられる。即ち、トナーによる現像、紙との摩擦、クリーニング部材による摩擦等の機械的ストレスからの実用上の負荷によって摩耗や表面傷が生じやすい欠陥を有している為、実用上限られた耐久性能にとどまっているのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】耐久性を向上させる為に、感光体が繰り返し使用される時に、上記に挙げた機械的ストレスから感光体の表面を保護する表面層を設けることが考えられる。表面層のバインダー樹脂としては、摩耗性、耐傷性に優れた樹脂を用いることが感光体の耐久性を向上させる為に特に重要である。一方、表面層が塗布形成される時、表面層の塗布液の溶剤により表面層の下層の感光層が溶解し、画像欠陥となって高品質な画像が得られない現象が生じやすい。

【0006】従って、本発明の目的は、耐久性に優れ、画像欠陥の原因となる感光層の溶解による感光層膜厚の不均一が生じず、高品質の画像が得られる電子写真感光体を提供すること及び該電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題に鑑み、鋭意検討した結果、感光層上の表面層に特定のバインダー樹脂を用いることにより、耐久性に優れ、画像欠陥の原因となる感光層の溶解による感光体膜厚の不均一を防ぎ、高品質の画像を有する電子写真感光体が見出され、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明の要旨は、導電性支持体上に設けられた、電荷輸送物質とポリカーボネート樹脂とを含む層を有する感光層の上に、バインダー樹脂を含有する表面層を有する電子写真感光体において、該表面層のバインダー樹脂が上記電荷輸送物質を含む層に含有されるポリカーボネート樹脂とは異なる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂であることを特徴とする電子写真感光体、及び、導電性支持体上に設けられた、電荷輸送物質とポリカーボネート樹脂とを含む層を有する感光層の上に、バインダー樹脂と溶剤とを含む塗布液を塗布して、該バインダー樹脂を含有する表面層を形成する電子写真感光体の製造方法において、該バインダー樹脂が上記電荷輸送物質を含む層に含有されるポリカーボ

ネート樹脂とは異なる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂であり、かつ、該溶剤が該電荷輸送物質を含む層を溶解しない溶剤であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法に存する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の感光層の具体的な構成としては、

① 導電性支持体上に電荷発生物質を主成分とする電荷発生層、電荷輸送物質およびバインダー樹脂を主成分とした電荷輸送層をこの順に積層した積層構成。

② 導電性支持体上に電荷輸送物質及びバインダー樹脂を主成分とする電荷輸送層、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層をこの順に積層した逆二層構成。

【0010】③ 導電性支持体上に電荷輸送物質及びバインダー樹脂を含有する層中に電荷発生物質を分散させた、分散型構成。のような構成が基本的な形の例として挙げられる。これらの感光層及び表面層はロールコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング等公知の方法によって導電性支持体上に形成される。

【0011】導電性支持体としては、種々の公知のものが使用できる。例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレススチール等の金属のドラム；金属箔をラミネート、金属或いは導電性酸化物などを蒸着或いはスパッター、さらに金属微粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、アルミナなどの導電性物質を必要に応じてバインダーと共に塗布するなどの導電化処理を施したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、ガラスドラム、紙などが挙げられる。

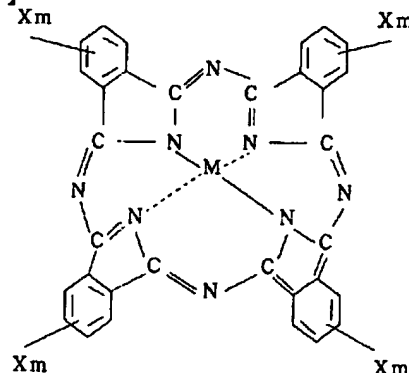
【0012】導電性支持体と該支持体上に設けられる感光層の間には、通常使用されるような公知のバリア層或いは有機層が設けられていても良い。バリア層としては、例えばアルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層が使用される。

【0013】感光層に使用される電荷発生物質としては、無機、有機種々の電荷発生物質が使用できる。例えば、無機系の電荷発生物質としては無定形セレン、セレン-テルル合金、三方晶セレン、三セレン化ヒ素等のセレンを主成分とした各種合金材料；硫化カドミウム、セレン化カドミウム等のII~VI族化合物半導体材料；無定形シリコン、水素化シリコン等公知の材料が微粒子の状態で使用される。又、有機系の電荷発生物質として公知のフタロシアニン顔料、ペリレン顔料、多環キノン類、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、スクアリリウム塩、アゾ顔料などが使用できる。

【0014】中でもフタロシアニン顔料、アゾ顔料がより好ましい材料として使用できる。フタロシアニン顔料として、下記一般式で書かれるものが例示できる。

【0015】

【化1】

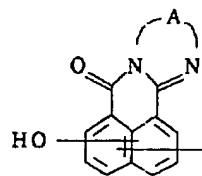


【0016】上記Mの金属成分としてCu, Fe, Mg, Si, Ge, Sn, Pb, In, Ga, Al, Ti等の原子を含有するフタロシアニン、水素原子が2ヶ付加した無金属フタロシアニンなどがあげられる。Xとしては、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子などがあげられ、mは0から4の整数をあらわす。

【0017】上記アゾ顔料としては種々のものがあげられるが、ナフタリン環等の芳香族縮合環をカップラー成分とするアゾ顔料が好ましく、より好ましい材料として下記一般式で示されるカップラー成分を少なくとも1個有するモノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、トリアゾ顔料その他ポリアゾ顔料があげられる。

【0018】

【化2】

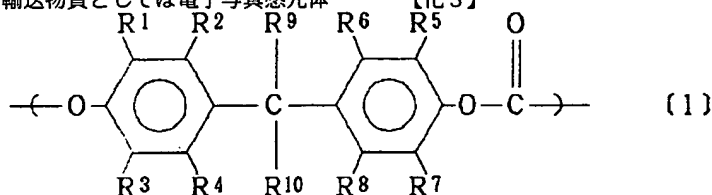


【0019】但し、式中Aは芳香族炭化水素の2価基、または窒素原子を環内に含む複素環の2価基を示す。電荷発生物質は積層構造の場合には電荷発生層を構成する主成分として使用され、例えば蒸着、スパッターの様な方法で成膜した均一な層として用いられてもよく、また微粒子の形でバインダー樹脂に分散された形で用いられてもよい。この場合バインダー樹脂としてはポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、メタクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール等のポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂など各種バインダー樹脂が使用できる。電荷発生物質とバインダー樹脂との組成比は、通常重量比で100対10ないし5対100の範囲が好ましい。

【0020】また、電荷発生層には例えば、2, 4, 7

ートリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタンなどの電子受容性物質、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラズリン、チアジアゾールなどの複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、或いはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体などの電子供与性物質が混合されていても良い。これらの電子受容性物質又は電子供与性物質と電荷発生物質の比率は重量比で50対1ないし1対100の範囲が好ましい。電荷発

【0021】また前記のような分散型の感光層構成の場合には電荷発生物質は微粒子の形で電荷輸送物質及びバインダー樹脂を有するマトリックス中に分散される。感光層に使用される電荷輸送物質としては電子写真感光体



【0024】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立して、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい芳香族基を表す。また  $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立して、水素原子、低級アルキル基または置換基を有していてもよい芳香族基を表し、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は連結して環を形成してもよく、連結する炭素原子とともにカルボニル基を形成してもよい。) 前記一般式〔I〕にお

【0025】 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立して、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基等の低級アルキル基；フェニル基、ナフチル基、トリル基等の置換基を有していてもよい芳香族基を表し、また  $R^9$  及び  $R^{10}$  は、連結してシクロヘキサン等の環を形成してもよく、連結する炭素原子とともにカルボニル基を形成してもよい。これらのうち、水素原子、メチル基、フェニル基及び連結してシクロヘキサン環を形成する場合が好ましい。

【0026】前記一般式〔I〕で表わされる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂の具体例を以下に示す。尚、具体例(17)ないし(27)は2種類の繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂であり、

に用いられる種々の公知のものがあげられる。カルバゾール、インドール、イミダゾール、チアゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、ピラズリン等の複素環を有する化合物；フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン等のアニリン誘導体；ヒドラゾン誘導体；スチルベン誘導体；あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖あるいは側鎖に有する重合体等の電子供与性物質があげられる。特に好ましい物質として、ヒドラゾン誘導体、アニリン誘導体、スチルベン誘導体が挙げられる。

【0022】電荷輸送物質とともに使用されるポリカーボネート樹脂としては、下記一般式〔I〕で表わされる繰り返し構造単位の1種または2種以上を有するポリカーボネート樹脂が好適である。

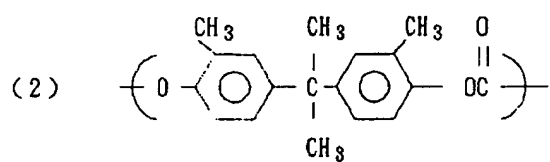
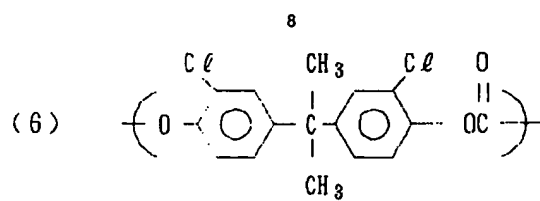
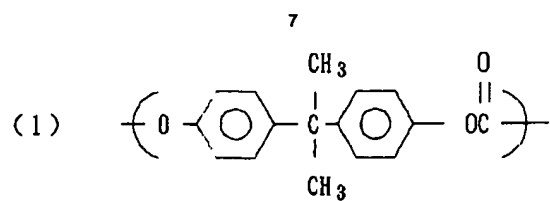
【0023】

【化3】

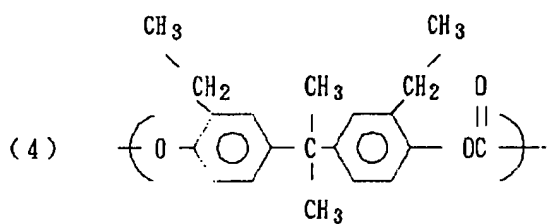
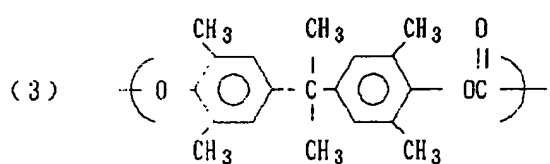
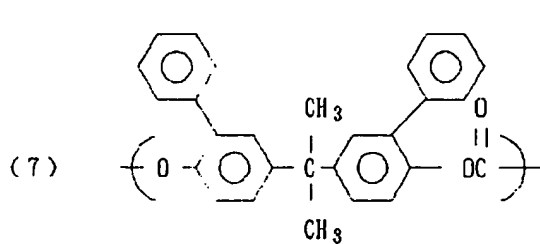
その2種類の繰り返し構造単位のモル比率が  $p : q$  であることを示している。又、具体例(28)及び(29)は3種類の繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂であり、その3種類の繰り返し構造単位のモル比率が  $p : q : r$  であることを示している。

【0027】

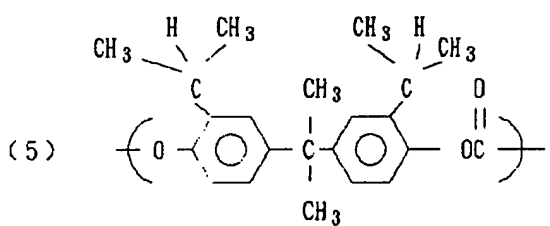
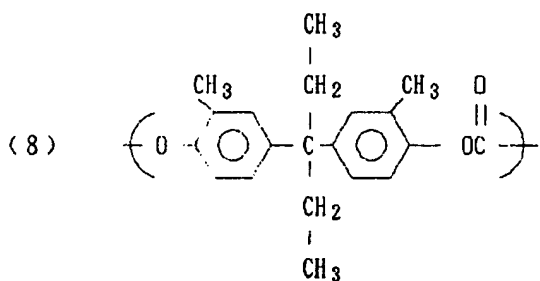
【化4】



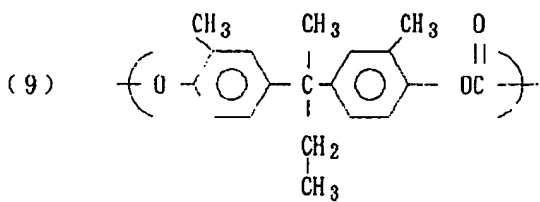
10



20

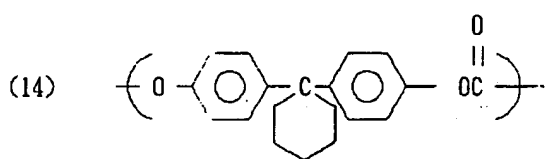
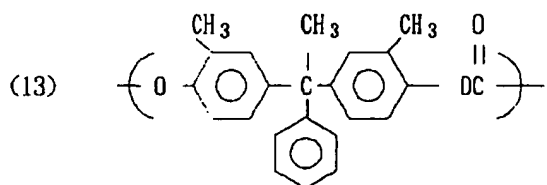
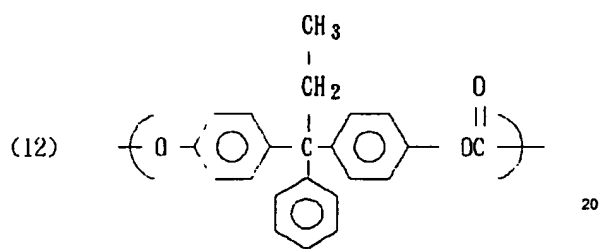
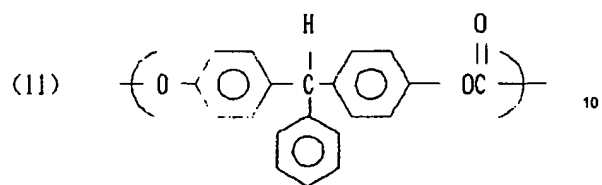
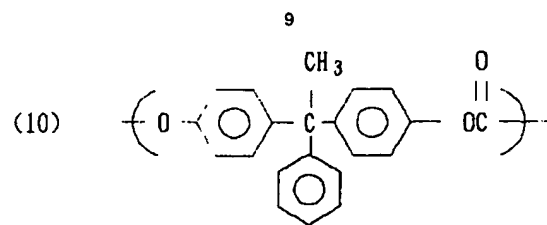


30

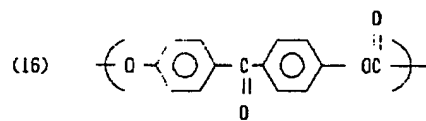
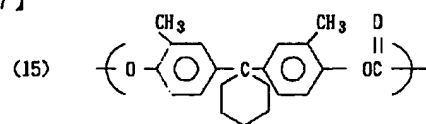


【0028】  
【化5】

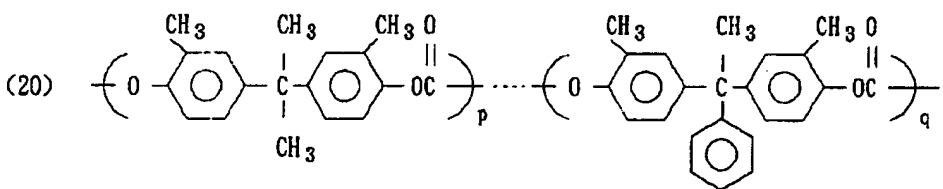
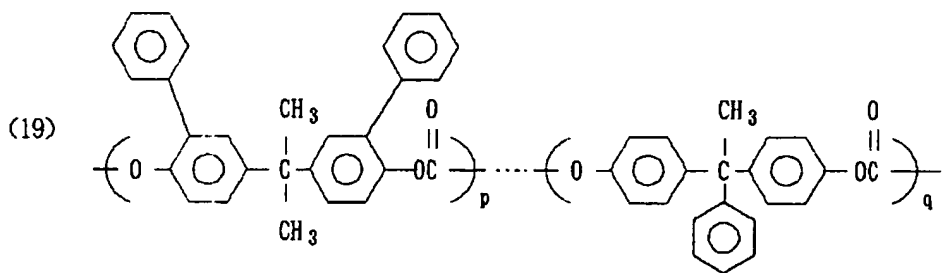
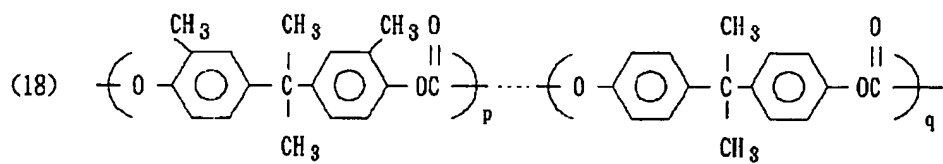
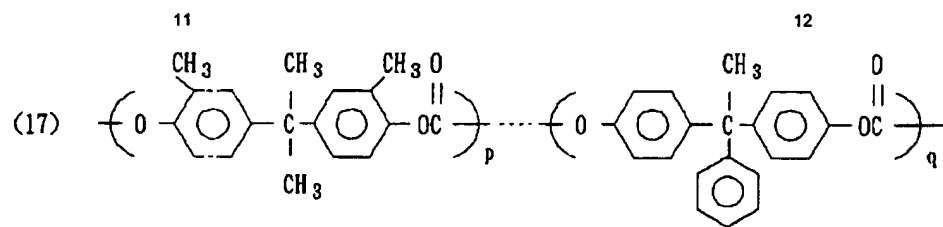
【0029】  
【化6】



【0030】  
【化7】



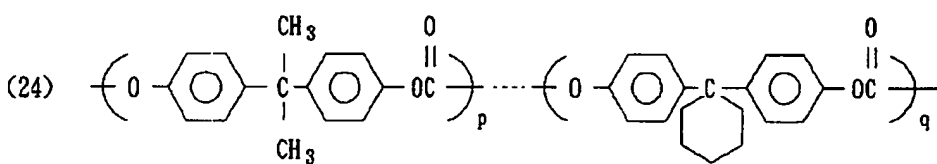
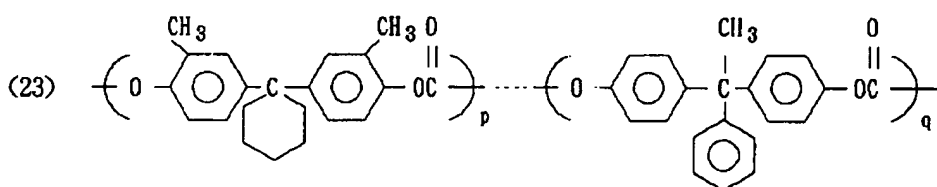
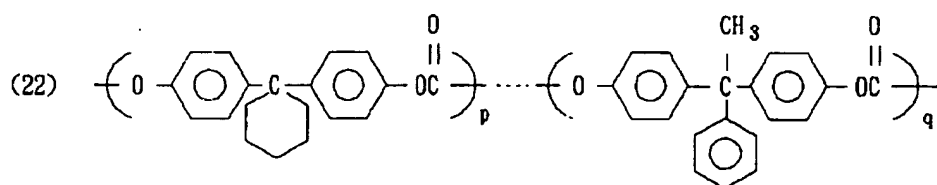
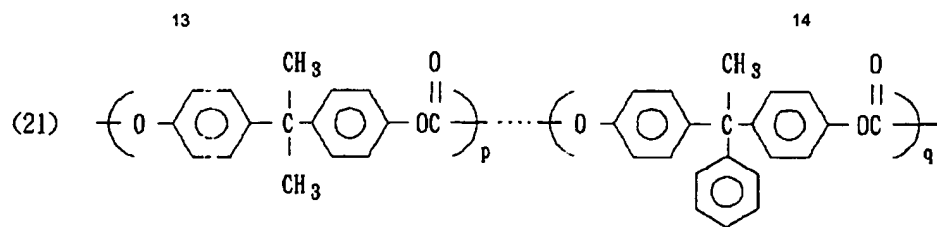
【0031】  
【化8】



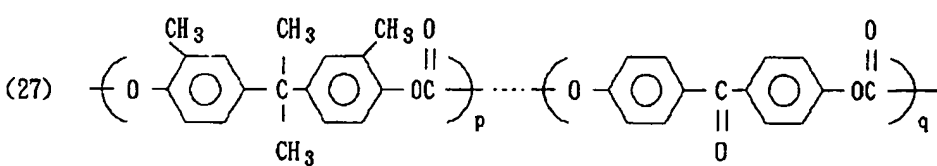
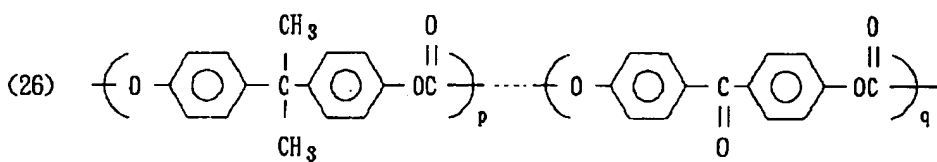
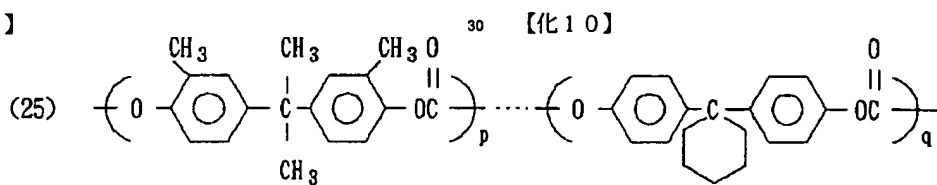
【0032】

【化9】

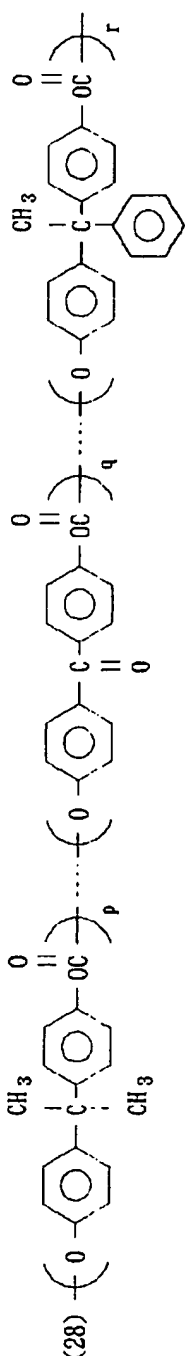




【0033】

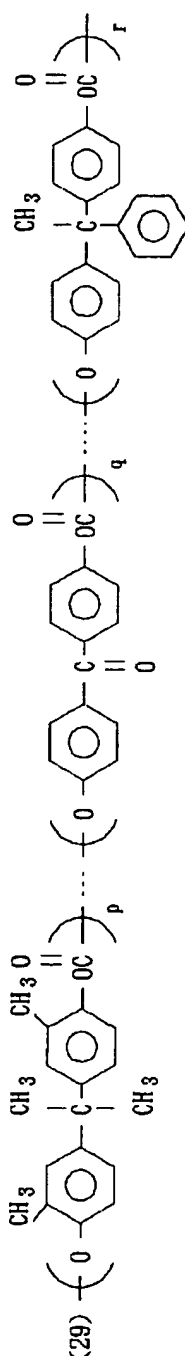


【0034】



【0035】電荷輸送物質とともに使用されるポリカーボネート樹脂に加えて、更に他の種類のバインダー樹脂を用いることもできる。こうしたバインダー樹脂としては種々の公知の樹脂が使用できる。ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリレート樹脂、スチレン樹脂、シリコン樹脂などの熱可塑性樹脂や硬化性の樹脂が使用できる。

【0036】電荷輸送物質とバインダー樹脂の配合比率は、樹脂100重量部に対して例えば20～200重量部、好ましくは40～150重量部の範囲で配合され



る。積層構造の場合電荷輸送層として上記の成分を主成分として形成されるが電荷輸送層の膜厚としては通常5～50μm、好ましくは10～40μmで使用される分散型の感光層の場合、上記のような配合比の電荷輸送物質及びバインダー樹脂を主成分とするマトリックス中に電荷発生物質が微粒子で分散されるがその粒子径は十分小さいことが必要であり、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質の量は少なすぎると十分な感度が得られず、多すぎると帯電性の低下、感度の低下などの弊害があり、例えば、好ましくは0.5～50重量%の範囲で、より好ましくは1～20重量%の範囲で使用される。感光層の膜厚は通常5～50μm、より好ましくは10～40μmで使用される。

【0037】更に本発明の感光層には成膜性、可撓性、機械的強度等を向上させるための公知の可塑剤、残留電位の蓄積を抑制するための添加剤、分散安定性向上のための分散補助剤、塗布性を改善するためのレベリング剤、例えばシリコンオイル、その他の添加剤が添加されていてもよい。本発明の感光層は常法に従って、電荷発生物質及び／又は電荷輸送物質を適当な溶剤中に溶解し、必要に応じバインダー樹脂増感染料、電子供与性化合物、電子吸収性化合物あるいは可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤などの添加剤を添加して得られる塗布液を導電性支持体上に塗布、乾燥し、通常0.1μm～50μm程度の膜厚の感光層を形成させることにより製造することができる。電荷発生層と電荷輸送層の二層からなる感光層の場合は、電荷発生層の上に前記塗布液を塗布するか、前記塗布液を塗布して得られる電荷輸送層の上に電荷発生層を形成させることにより、製造することができる。

【0038】電荷輸送層及び電荷発生層の塗布液調製用の溶剤としては例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルnプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、等のケトン類；酢酸nプロピル、酢酸イソプロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド；4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2、並びに、分子内に水酸基及びO、N、F原子のいずれかを含む官能基を有するアルカノール；例えば、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエ

タノール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、酢酸2-ヒドロキシエチル、プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシ酢酸メチル、乳酸メチル乳酸エチル等のエステル類、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、乳酸メトキシエチル、乳酸トリフルオロメトキシエチル、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等が挙げられる。上記の溶剤は単独あるいは混合して使用することができる。

【0039】これら感光層上に表面層が設けられる。表面層に含有されるバインダー樹脂としては、電荷輸送物質とポリカーボネートとを含む層に含まれるポリカーボネート樹脂とは異なる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂を用いる。

【0040】表面層に含有されるポリカーボネート樹脂としては、前記一般式〔I〕で表わされる繰り返し構造単位の1種または2種以上を有するポリカーボネート樹脂が好ましく、その具体例としては例えば前記の具体例(1)ないし(29)に記載したものの内からも適宜選択することができ、耐摩耗性や耐擦傷性にすぐれ、又、電気的な応答性にも優れているものが好ましい。

【0041】表面層のバインダー樹脂としては、電荷輸送物質とポリカーボネートとを含む層に含まれるポリカーボネート樹脂とは異なる繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂に加えて更にポリビニールアセタール樹脂例えばポリビニールアセトアセタール、ポリビニールプロピオナール、ポリビニールブチラール、ポリビニールペンタナール、ポリビニールフェニルアセタール等の樹脂及びこれらの共重合体、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂等及びこれらの共重合体、混合物等を用いることもできる。表面層は、導電性支持体上に設けられた、電荷輸送物質とポリカーボネート樹脂とを含む層を有する感光層の上に、バインダー樹脂と溶剤とを含む塗布液を塗布して形成される。

【0042】表面層のバインダー樹脂を溶解させる溶剤は下地の感光層特に電荷輸送物質を含む層を溶解せず膜厚を不均一にさせないものを用いることが重要である。もし電荷輸送物質を含む層を溶解させる溶剤を用いて表面層塗布液を調整すると、表面層塗布工程中あるいは塗布工程後の乾燥時等に感光層が、表面層塗布液の溶剤により溶解浸食されて著しく膜厚が不均一となり、甚だしい場合には感光層が消失して導電性支持体の露出に至ることもある。軽度の場合でも、この膜厚の不均一が画像

欠陥としてあらわれる。

【0043】表面層に隣接する感光層が電荷発生層である場合、表面層のバインダー樹脂を溶解させる溶剤は、電荷発生層に含まれるバインダー樹脂を溶解しないものであっても、溶解するものであってもよい。この時、表面層のバインダー樹脂を溶解させる溶剤が電荷発生層に含まれるバインダー樹脂を溶解したとしても、電荷発生層内の電荷発生粒子の電荷発生機能自体に特に変化が生じることはなく、画像欠陥等に悪影響を及ぼすことはない。ただし、表面層のバインダー樹脂を溶解させる溶剤の選択にあつては、その溶剤が電荷発生層に含まれるバインダー樹脂を溶解する場合には、電荷発生層の下で電荷輸送物質を含む層を溶解しないものを用いることが重要である。

【0044】従って表面層のバインダー樹脂として、耐摩耗性や耐擦傷性にすぐれたポリカーボネート樹脂の選択に際しては、感光層において電荷輸送物質と共に含まれるポリカーボネート樹脂を溶解しない溶剤に可溶なポリカーボネート樹脂を用いることが必要である。表面層を形成する塗布液中に含まれるポリカーボネート樹脂と溶剤の選択基準としては、

1. 電荷輸送物質と共に使用されるポリカーボネート樹脂の溶解度が、溶剤100gに最大0.5g以下より好ましくは0.1g以下である溶剤を表面層塗布液の溶剤に使用するのが好ましい。

2. 表面層に使用されるポリカーボネート樹脂は、上記1の溶剤100gに10g以上より好ましくは20g以上溶解するポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0045】表面層塗布液調整用の溶剤としては、例えばメチルnプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸nプロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル等のエステル類2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、酢酸2-ヒドロキシエチル、プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシ酢酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール。ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール類、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 乳酸メトキシエチル、乳酸トリフルオロメトキシエチル等から選ばれる。上記の溶剤は単独あるいは混合して使用することもできる。

【0046】この場合バインダー樹脂と溶剤の組成比は通常重量比で1対1000ないし100対10の範囲が

好ましく、また表面層には例えば2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタンなどの電子受容性物質、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラズリン、チアジアゾールなどの複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、或いはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体などの電子供与性物質、有機及び無機の顔料が混合されていても良い。

【0047】表面層の膜厚としては通常0.05 $\mu$ ないし10 $\mu$ 、好ましくは0.01 $\mu$ ないし8 $\mu$ 、更に好ましくは0.2 $\mu$ ないし5 $\mu$ である。

【0048】

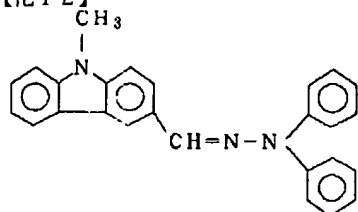
【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えないかぎり、以下の実施例に限定されるものではない。

【0049】実施例1

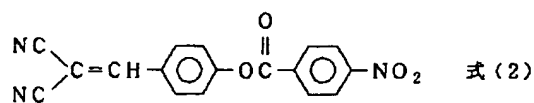
アルミニウム押出し管を、しごき加工により、肉厚0.75mm、外径30mm、長さ246mmのアルミニウムシリンダーを作製した。このアルミニウムシリンダーに平均膜厚10 $\mu$ mの陽極酸化被膜を形成した後、封孔処理を行い水洗し乾燥した。次にこのアルミニウムシリンダーを、次式(1)に示すヒドラゾン化合物70重量部、次式(2)に示すシアノ化合物1.5重量部

【0050】

【化12】



式(1)



式(2)

【0051】および具体例(17) (繰返し構造単位  $p/q = 1/1$ 、粘度平均分子量: 31000。)の構造のポリカーボネート樹脂100重量部を、1, 4-ジオキサソラン1000重量部に溶解させた液に浸漬塗布し、乾燥後の膜厚が17 $\mu$ mとなるように電荷輸送層を設けた。

【0052】一方、X線回折スペクトルにおいて27.3° ( $\pm 0.2^\circ$ ) に主たるピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン10重量部にn-プロパノール200重量部を加え、氷水冷により液温を5℃以下に冷却してサンドグラインドミルで10時間粉碎、微粒化分散処理を行った。次にポリビニルブチラール (電気化学工業(株)製、商品名デンカブチラール#-6000) を

5重量部含む10% n-プロパノール溶液と混合し溶液と混合し塗布液を作製した。

【0053】次に、この分散液に先に作製した電荷輸送層を塗布したアルミニウムシリンダーを浸漬塗布し、乾燥後の膜厚が0.2 $\mu$ mとなるように電荷発生層を設けた。更に、具体例(2) (粘度平均分子量: 31500。)の構造のポリカーボネート樹脂9.8重量部と導電制御剤として4級アンモニウム塩高分子化合物0.2重量部をメチルイソプロピルケトン/メタノール=7/3の混合溶剤190重量部に攪拌混合し表面層の塗布液を調整し、この電荷輸送層と電荷発生層とを塗布したアルミニウムシリンダーに、乾燥後の膜厚が1.0 $\mu$ mとなるように表面層を設けた。

【0054】この様にして作製した感光体を感光体特性測定機に装着して、初期700Vに帯電させて、780nmの露光を与えた時の半減露光量感度と残留電位を測定した。この結果を以後の実施例の値と共に表1に示す。感度及び残留電位共に、良好であった。この感光体を、正帯電用に改造した市販のレーザープリンターPC406LM (日本電気(株)製)に取り付け評価した結果、感光層の膜厚の不均一性による画像欠陥のない良好な画像が得られ、1万枚(A4紙)を越えても良好な画像が得られた。

【0055】実施例2

実施例1において電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を具体例(1) (粘度平均分子量: 29000。)の構造のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例1と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

【0056】実施例3

実施例1における電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を具体例(10) (粘度平均分子量: 30500。)の構造のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例1と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

【0057】実施例4

実施例1における電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を具体例(18) (繰返し構造単位  $p/q = 3/7$ 、粘度平均分子量: 31500。)の構造のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例1と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

【0058】実施例5

実施例1において電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を具体例(29) (繰返し構造単位  $p/q/r = 11/4/10$ 、粘度平均分子量: 31300。)の構造のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例1と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

【0059】実施例6~10

実施例1において表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤をメチルnプロピルケトンに変えた以外は全て実施例1～5とそれぞれ同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0060】実施例11～15

実施例1において表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤を酢酸nプロピルに変えた以外は全て実施例1～5とそれぞれ同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0061】実施例16～20

実施例1における表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤を酢酸イソプロピルに変えた以外は全て実施例1～5とそれぞれ同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0062】実施例21～25

実施例1における表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤を乳酸メチルに変えた以外は全て実施例1～5とそれぞれ同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0063】実施例26

実施例1の表面層形成用塗布液の替りに、X線回折スペクトルにおいて $2\theta$ 、 $3^\circ$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) に主たるピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン15重量部に酢酸イソプロピル210重量部を加え、氷水冷により液温 $5^\circ\text{C}$ 以下に冷却してサンドグラインドミルで5時間粉碎、微粒化分散処理を行い、次に、具体例(2)のポリカーボネート樹脂85重量部を含む2.7%酢酸イソプロピル溶液と混合して作成した表面層塗布液を用いたこと以外は全て実施例1と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0064】実施例27

実施例26において電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を実施例2で用いた具体例(1)のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例26と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0065】実施例28

実施例26において電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を実施例3で用いた具体例(10)のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例26と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0066】実施例29

実施例26において電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を実施例4で用いた具体例(18)のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例26と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0067】実施例30

実施例26において電荷輸送層に使用したポリカーボネート樹脂を実施例5で用いた具体例(29)のポリカーボネート樹脂に変えた以外は全て実施例26と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

#### 【0068】実施例31～35

実施例26～30において表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤をメチルnプロピルケトンに変えた以外は全て実施例26～30とそれぞれ同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果、それぞれ良好な画像が得られた。

#### 【0069】実施例36～40

実施例26～30において表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤を酢酸nプロピルに変えた以外は全て実施例26～30とそれぞれ同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果、それぞれ良好な画像が得られた。

#### 【0070】実施例41～45

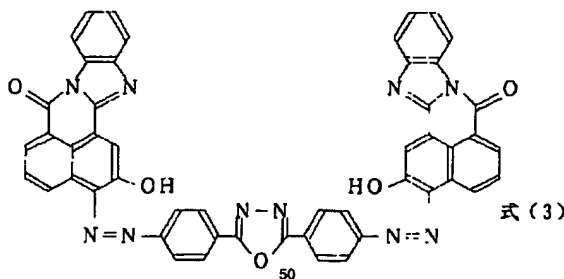
実施例26～30において表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤を酢酸イソプロピルに変えた以外は全て実施例26～30とそれぞれ同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果、それぞれ良好な画像が得られた。

#### 【0071】実施例46

実施例1で用いたオキシチタニウムフタロシアニンの替りに、式(3)に示すアゾ化合物10重量部と、式(1)に示すヒドラゾン化合物10重量部を使用し、実施例1と同様に微粒化分散処理を行って、電荷発生層を設けたこと以外は、実施例1と同様に感光体を作製し、その感光体特性を白色光の露光で評価した結果、白色光感度、残留電位共に良好であった。そして実施例1と同様に画像評価した結果、良好な画像が得られた。

#### 【0072】

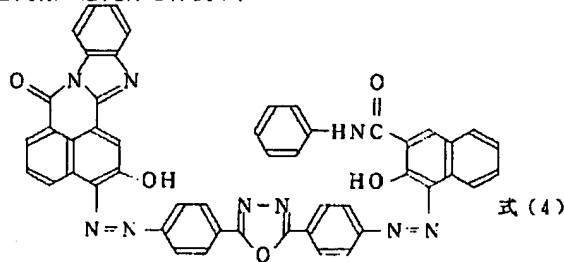
#### 【化13】



## 【0073】実施例47

実施例1で用いたオキシチタニウムフタロシアニンの替りに、式(4)に示すアゾ化合物10重量部と、式

(1)に示すヒドラゾン化合物10重量部を使用し、実施例1と同様に微粒化分散処理を行って、電荷発生層を設けたこと以外は、実施例1と同様に感光体を作製し、



## 【0075】実施例48

実施例1でアルミニウムシリンダー上に、電荷発生層、電荷輸送層、表面層の順に設けた以外は実施例1と同様にして感光体を作製し、この様に作製した感光体を感光体特性測定機に装着して、初期-700Vに帯電させて、780nmの露光を与えた時の半減露光量感度と残留電位を測定した結果、感度及び残留電位共に、良好であった。この感光体を、負帯電用に改造した市販のレーザープリンターPC-406LM(日本電気(株)製)に取り付け評価した結果、良好な画像が得られた。

## 【0076】実施例49

X線回折スペクトルにおいて $2\theta$ 、 $3^\circ$ ( $\pm 0.2^\circ$ )に主たるピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン5重量部にシクロヘキサノン180重量部を加え、サンドグラインドミルで予備分散を行った。一方シクロヘキサノン380重量部に実施例1で用いた具体例(17)の構造のポリカーボネート樹脂50重量部、下記構造式(5)を有するヒドラゾン化合物50重量部を溶解し、更に上記予備分散液を加えサンドグラインドミルによって本分散処理を行い塗布液を得た。この塗布液に実施例1と同様の陽極酸化被膜を形成させたアルミニウムシリンダーを浸漬塗布し、乾燥後の膜厚が $1.7\mu\text{m}$ となる様に感光層を設けた。その後実施例1と同様に表面層を設けて感光体を作製し、同様に評価した結果良好な画像が得られた。

## 【0077】

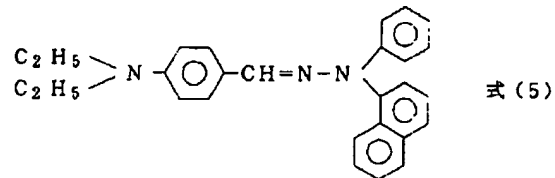
## 【化15】

実施例	暗電位	感度
1	700V	$0.40\mu\text{J}/\text{cm}^2$
2	700V	$0.41\mu\text{J}/\text{cm}^2$
3	700V	$0.38\mu\text{J}/\text{cm}^2$
4	700V	$0.42\mu\text{J}/\text{cm}^2$
5	700V	$0.39\mu\text{J}/\text{cm}^2$
6	700V	$0.41\mu\text{J}/\text{cm}^2$
7	700V	$0.42\mu\text{J}/\text{cm}^2$
8	700V	$0.39\mu\text{J}/\text{cm}^2$

その感光体特性を白色光の露光で評価した結果、白色光感度、残留電位共に良好であった。そして実施例1と同様に画像評価した結果、良好な画像が得られた。

## 【0074】

## 【化14】



## 【0078】比較例1

実施例1において電荷輸送層に使用した具体例(17)のポリカーボネート樹脂を具体例(2)のポリカーボネート樹脂(実施例1の表面層に使用したもの)に代えた以外は全て実施例1と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果、感光体ドラム表面に塗布ムラが目視され、著しく膜厚が不均一となり、これらの表面欠陥が画像上にそのまま反映され著しい画像欠陥となった。

## 【0079】比較例2

実施例1において電荷輸送層に使用した具体例(17)のポリカーボネート樹脂を具体例(2)のポリカーボネート樹脂(実施例1の表面層に使用したもの)に代え、且つ、表面層塗布液に使用したメチルイソプロピルケトン溶剤を1,4-ジオキサン溶剤に代えた以外は全て実施例1と同様にしてた以外は全て実施例1と同様にして感光体を作製し、同様に評価した結果、感光体ドラム表面に塗布ムラが目視され、著しく膜厚が不均一となり、これらの表面欠陥が画像上にそのまま反映され著しい画像欠陥となった。

## 【0080】

## 【表1】

残留電位	画像評価
160V	良好
175V	良好
150V	良好
190V	良好
155V	良好
165V	良好
180V	良好
155V	良好

25

26

9	700V	0.43 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	195V	良 好
10	700V	0.40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	160V	良 好
11	700V	0.42 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	170V	良 好
12	700V	0.43 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	190V	良 好
13	700V	0.40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	160V	良 好
14	700V	0.45 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	200V	良 好
15	700V	0.40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	165V	良 好
16	700V	0.41 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	170V	良 好
17	700V	0.42 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	190V	良 好
18	700V	0.41 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	165V	良 好
19	700V	0.45 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	195V	良 好
20	700V	0.41 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	175V	良 好
21	700V	0.42 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	170V	良 好
22	700V	0.41 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	185V	良 好
23	700V	0.44 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	160V	良 好
24	700V	0.41 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	200V	良 好
25	700V	0.40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	165V	良 好
26	700V	0.12 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80V	良 好
27	700V	0.13 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	90V	良 好

【0081】

20

【表2】

実施例	暗電位	感度	残留電位	画像評価
28	700V	0.12 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	75V	良 好
29	700V	0.15 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	100V	良 好
30	700V	0.14 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80V	良 好
31	700V	0.13 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	85V	良 好
32	700V	0.14 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	95V	良 好
33	700V	0.13 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80V	良 好
34	700V	0.15 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	110V	良 好
35	700V	0.13 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80V	良 好
36	700V	0.14 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	90V	良 好
37	700V	0.15 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	100V	良 好
38	700V	0.14 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80V	良 好
39	700V	0.15 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	115V	良 好
40	700V	0.13 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	85V	良 好
41	700V	0.14 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80V	良 好
42	700V	0.14 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	90V	良 好
43	700V	0.13 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	75V	良 好
44	700V	0.16 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	105V	良 好
45	700V	0.15 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80V	良 好
46	700V	2.6 lux-sec	165V	良 好
47	700V	1.9 lux-sec	175V	良 好
48	-700V	0.41 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	180V	良 好
49	700V	0.40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	150V	良 好

【0082】

【発明の効果】本発明により、耐久性に優れ、画像欠陥の原因となる感光層の溶解による感光層膜厚の不均一が

生じず、高品質の画像が得られる電子写真感光体及びその製造方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 牧野 要

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内